

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 G W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE 30 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212059 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 30 SEP. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ■ CABINET ORES 6 avenue de Messine 75008 PARIS ■	
Vos références pour ce dossier (facultatif) VCstsF644/86FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i>		N° _____ Date _____	
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) NOUVEAUX COMPLEXES METALLIQUES EXEMPTS DE FLUOR POUR LE DEPOT CHIMIQUE DE METAUX EN PHASE GAZEUSE.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS Etablissement Public _____ 3 rue Michel Ange	
Domicile ou siège		Rue Code postal et ville Pays	
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		FRANCE Française N° de télécopie (facultatif) _____	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page


**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

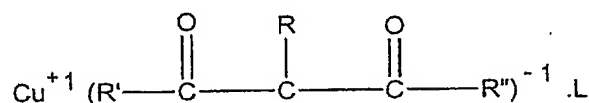
BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 30 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212059 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 - W / 010531
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		VCstsF644/86FR	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		ORES	
Nom		ORES	
Prénom		Béatrice	
Cabinet ou Société		CABINET ORES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 avenue de Messine	
	Code postal et ville	75 008 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01.45.62.75.00	
N° de télécopie (facultatif)		01.45.62.04.86	
Adresse électronique (facultatif)		ores@cabinet-ores.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) - AG	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ORES Béatrice 92-4046		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

L'Invention a pour objet de nouveaux complexes de cuivre (I) ou d'argent (I) et leur utilisation pour le dépôt chimique en phase gazeuse de cuivre ou d'argent métalliques pratiquement exempts d'impuretés.

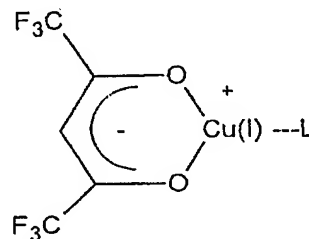
L'industrie électronique produit des circuits intégrés pour lesquels l'exigence en termes de miniaturisation, de rapidité et de capacité de stockage de l'information est toujours plus grande. La fabrication de films métalliques pour réaliser les interconnexions métalliques dans les circuits intégrés par un procédé de dépôt métallique en phase vapeur est bien connue de l'homme du métier. Un tel procédé est généralement désigné CVD pour « Chemical Vapour Deposition ». Cette méthode utilise des précurseurs de ces métaux sous forme oxydée (+1) comme produits de départ.

On connaît dans l'art antérieur de nombreux précurseurs du cuivre pour l'élaboration de films constitués de cuivre pur. Les précurseurs les plus prometteurs sont des complexes de coordination du cuivre à l'état oxydé (+1) stabilisé par un ligand dans lesquels le cuivre est coordonné à une β -dicétonate, répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle, R, R' et R'', identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène comme le fluor, un groupement alkyle en C_1C_8 éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.

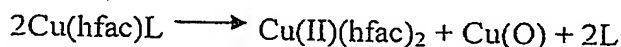
Des complexes préférés sont ceux dans lesquels R est un atome d'hydrogène et R' et R'' sont des alkyles perfluorés et avantageusement des groupes $-\text{CF}_3$ répondant à la formule développée suivante :



De tels complexes et leur utilisation pour la CVD sont décrits par exemple dans les Brevets US No 5 085 731, 5 096 737, 5 098 516, 5 144 049, 5 187 300 et dans la Demande Internationale No 98/40387.

Les travaux réalisés sur ces précurseurs montrent que leur structure moléculaire est décisive pour l'obtention reproductible de films de bonne qualité (P. Doppelt et T. H. Baum, *MRS Bull.* XIX(8) 41, 1994, T. Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J. P. Sénateur, P. Doppelt, *Chem. Mat.* 13, 3993 (2001)).

5 Comme cela a été décrit dans les Brevets cités ci-dessus, la formation du cuivre métallique est le résultat d'une dismutation de deux molécules de cuivre (I) sur une surface chauffée à une température voisine de 200°C suivant le schéma réactionnel suivant :



10 dans lequel hfac représente l'anion hexafluoro acétylacétonate et L représente la base de Lewis ou Ligand. Le mécanisme est le même pour les autres complexes de cuivre (I) et pour les complexes de l'argent (I).

La nature de la base de Lewis L, aussi désignée ci-après le ligand, influence très peu la nature des films de cuivre obtenus par CVD. Les films de cuivre sont
15 généralement très purs, et notamment exempts d'atomes de carbone, d'oxygène et de fluor (moins de 1%). Une résistivité de l'ordre de 1.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ est couramment trouvée dans les films de cuivre obtenus par CVD ; cette valeur est très proche de celle trouvée dans le cuivre massif (1.67 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$).

En revanche la nature du Ligand L détermine la volatilité du complexe et
20 en conséquence la vitesse du dépôt de cuivre.

Dans les documents de l'art antérieur, notamment dans US-5,098,516 et US-5,144,049, la préférence est généralement donnée à des complexes de cuivre (I) et d'anions porteurs d'atomes de fluor, en particulier en raison de leur volatilité, qui permet d'effectuer le dépôt métallique à des températures plus basses que lorsque l'anion n'est pas
25 une molécule fluorée, et également en raison de la plus grande stabilité de ces complexes.

La technologie prévue pour la métallisation par le cuivre de composants électroniques implique que le cuivre soit déposé sur un film barrière qui empêche le cuivre de diffuser dans le diélectrique et permet l'intégrité du contact électrique.

Cette barrière est choisie parmi des matériaux tels que TiN, TaN ou WN
30 (respectivement nitrure de titane, de tantale ou de tungstène) ou Ta métal. D'autres matériaux peuvent éventuellement être utilisés.

Or, dans certains cas, en particulier lorsque le film de cuivre est déposé sur TiN, Ta ou TaN, comme le demande la technologie, même si le film de cuivre ne contient qu'une quantité très faible de fluor, ce fluor diffuse et se trouve concentré à
35 l'interface entre le cuivre et la barrière.

Ce phénomène a été décrit notamment par K. Weiss, S. Riedel, S. E. Schultz, T. Gessner, *AMC 1998, MRS Proceedings page 171*.

Il a pour conséquence :

1) une rupture dans la conductivité électrique entre le transistor de base et le film de cuivre qui augmente globalement la résistivité du contact, en raison du caractère isolant du film riche en fluor ;

2) une adhésion insuffisante du film de cuivre sur le film
5 barrière.

Les composés décrits dans le document WO 98/40387 apportaient une première réponse à ce problème.

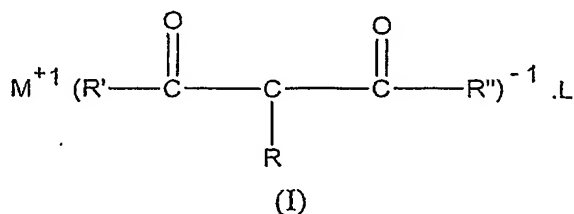
Toutefois, il subsiste le besoin d'un complexe de cuivre (I) ou d'argent (I) pour la fabrication reproductible de circuits électroniques à base de films minces de
10 cuivre ou d'argent permettant le remplissage de lignes et interconnexions verticales sans défaut et avec une faible résistivité et une bonne stabilité thermique à long terme.

En particulier, il subsiste le besoin d'un précurseur qui soit complètement exempt d'atomes de fluor, tout en étant volatil et suffisamment stable pour être industriellement exploité.

Enfin, ce précurseur doit se décomposer thermiquement suivant la
15 réaction de dismutation donnée précédemment pour assurer une grande pureté au film métallique déposé.

La Demanderesse a mis au point de nouveaux composés, qui sont des complexes de cuivre (I) ou d'argent (I), dépourvus de fluor, précurseurs du cuivre ou de
20 l'argent dans le procédé de dépôt métallique en phase gazeuse, ces composés remédiant aux inconvénients de l'art antérieur.

Les composés selon l'Invention sont caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ci-dessous :



25

dans laquelle

- M représente un atome de cuivre ou un atome d'argent ;
- R' et R'', identiques ou différents représentent un groupement
30 choisi parmi : un alkyle en C₁-C₈ ; un groupement -OR''', dans lequel R''' représente un alkyle en C₁-C₈ ;
- R représente un groupement choisi parmi : un groupement -OR''', dans lequel R''' représente un alkyle en C₁-C₈ ; un groupement nitro : NO₂ ; une

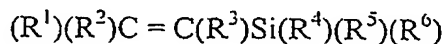
fonction aldéhyde : -CHO ; une fonction ester -COOR^{'''}, dans laquelle R^{'''} représente un groupement alkyle en C₁-C₈ ;

- L représente le ligand de stabilisation de ce complexe.

L peut être choisi parmi les ligands utilisés dans l'art antérieur comme stabilisateurs des complexes de cuivre (I), notamment les ligands décrits dans les documents déjà cités ci-dessus.

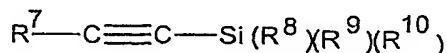
Parmi les ligands utilisables dans la présente Invention, on peut citer :

- a- le monoxyde de carbone,
- b- les ligands hydrocarbonés insaturés comportant au moins une insaturation non aromatique, et notamment parmi ces derniers : l'éthylène, l'acétylène, le 1-octène, l'isobutylène, le 1,5-cyclooctadiène, le stilbène, le diphenylacétylène, le styrène, le cyclooctène, le 1,5,9-cyclododécatriène, le 1,3-hexadiène, l'isopropylacétylène, le 1-décène, le 2,5-bicycloheptadiène, le 1-octadécène, le cyclopentène, l'octaline, le méthylène cyclohexane, le diphenylfulvène, le 1-octadécyne, le benzylcinnamate, le benzal
- acétophénone, l'acrylonitrile, l'anhydride maléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide acrylique, le méthacrylate de méthyle, le maléate de diéthyle, le méthyl-1,5-cyclooctadiène, le diméthyl-1,5-cyclooctadiène, le méthylcyclooctène, le cycloocta tétraène, le norborène, le norboradiène, le tricyclo [5.2.1.0]-déca-2,6-diène, le 1,4-cyclohexadiène, le [4,3,0]bicyclo-nona-3,7-diène ;
- c- les isonitriles tels que notamment le méthyl isocyanide, le butyl isocyanide, le cyclohexyl isocyanide, le phényl éthyl isocyanide, le phényl isocyanide ;
- d- les phosphines, tels que par exemple la tri-méthyl phosphine, la tri-éthyl phosphine,
- e- les composés répondant à la formule (II) ci-dessous :



dans laquelle

- R¹ représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₈, ou un groupement SiR⁴R⁵R⁶.
- R² et R³, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₈,
- R⁴, R⁵ et R⁶, identiques ou différents, représentent un groupement phényle ou alkyle en C₁-C₈ ;
- f- les composés répondant à la formule (III) ci-dessous :



(III)

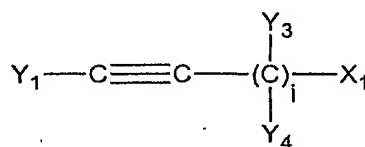
dans laquelle

- R^7 représente un groupement alkyle en C_1-C_8 , phényle, ou
5 $Si(R^8)(R^9)(R^{10})$;

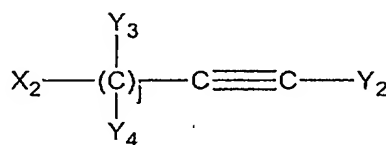
- R^8, R^9, R^{10} , identiques ou différents, représentent un groupement
alkyle en C_1-C_8 ou phényle ;

g- les composés répondant à l'une des formules (IV), (V) et (VI) ci-
dessous :

10

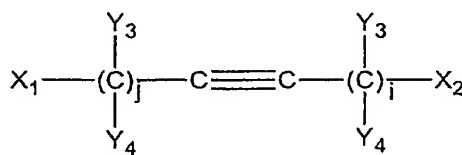


(IV)



(V)

15



(VI)

20

dans lesquelles Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 , identiques ou différents, sont choisis
parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_8 , un groupe $-Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle
25 en C_1-C_8 , i et j représentent un entier choisi parmi 0, 1, 2, 3, et X_1 et X_2 , identiques ou
différents, représentent un groupement attracteur d'électrons tels que notamment un
alcényle en C_1-C_8 ; des exemples de produits répondant aux formules (IV), (V) et (VI) sont
illustrés dans la Demande Internationale WO 98/40387.

Au sens de la présente Invention, le terme alkyle désigne les radicaux
30 hydrocarbonés linéaires, ramifiés ou cycliques. Il est entendu notamment que deux

radicaux alkyle d'une même molécule peuvent être joints pour former une molécule cyclique.

Les molécules préférées de la présente Invention sont celles répondant à la formule (I) pour lesquelles une ou plusieurs des conditions ci-dessous sont remplies :

- 5 - M représente l'atome de cuivre
- R' ou R" représentent un groupement choisi parmi CH₃ et C₂H₅,
- R représente un groupement choisi parmi NO₂ et OCH₃,
- L représente un ligand choisi parmi le 1,5--cyclooctadiène et le bis(triméthylsilyl)acétylène.

10 Les composés de la présente Invention peuvent être préparés par un procédé déjà décrit dans l'art antérieur : P. Doppelt, T. H. Baum, L. Richard, *Inorg. Chem.* 35, 1286, 1996.

 L'Invention a également pour objet un procédé pour le dépôt chimique en phase gazeuse d'un métal choisi parmi le cuivre et l'argent sur un support. Le support peut
15 être constitué par un matériau choisi notamment parmi Si, AsGa, InP, SiC, SiGe. La couche de cuivre peut être déposée sur ledit support comme première couche ou comme n^{ième} couche de métallisation pour les dispositifs électroniques nécessitant plusieurs niveaux de métallisation, n étant un entier supérieur ou égal à 2. Le support peut être
20 constitué par l'un des matériaux précités pris tel quel, ou bien par l'un de ces matériaux portant une ou plusieurs couches intermédiaires. A titre d'exemple de couches intermédiaires, on peut citer les couches de diffusion constituées par au moins un matériau choisi par exemple parmi TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN, WSiN. Le procédé selon l'Invention consiste à appliquer un procédé de dépôt chimique en phase gazeuse, ou CVD, déjà connu de l'art antérieur aux composés précurseurs de cuivre et d'argent décrits ci-
25 dessus.

 Ce procédé permet notamment de faire un dépôt sélectif du métal choisi sur la surface électriquement conductrice du support tout en évitant de le déposer sur les portions isolantes de ce même support, telles que par exemple les portions en dioxyde de silicone des supports de circuits intégrés.

30 Avantageusement, ce procédé est mis en œuvre à une température allant de 120 à 300°C.

 Selon le cas, le composé selon l'Invention est utilisé pur lorsque ce composé est un liquide à température ambiante, ou en solution si ce composé est solide à température ambiante.

Les composés solides sont avantageusement dissous dans un solvant hydrocarboné, notamment dans un solvant hydrocarboné cyclique tel que par exemple le cyclohexane ou le tétrahydrofuranne ou des solvants aromatiques comme le toluène, le xylène ou le mésitylène. Les composés selon l'Invention peuvent être utilisés dans un
5 équipement standard pour CVD tel qu'utilisé couramment dans l'industrie électronique. Ils présentent l'avantage de ne pas relarguer de composés nocifs susceptibles d'endommager un substrat pour circuit intégré ou de diminuer sa sélectivité.

Lors de la mise en œuvre du procédé de dépôt de couches de cuivre ou d'argent sur un support, la composition contenant le précurseur de métal est envoyée dans
10 un dispositif de vaporisation par l'intermédiaire duquel elle est introduite dans le réacteur qui contient le support sur lequel la couche de cuivre ou d'argent doit être déposée. Avant son arrivée dans le dispositif de vaporisation, la composition est généralement maintenue dans un réservoir à température ambiante. La vaporisation de la composition de précurseur peut être effectuée à l'aide de divers dispositifs connus de l'homme de métier. A titre
15 d'exemple préféré, on peut citer le dispositif décrit dans le document T. Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J. P. Sénateur, P. Doppelt, *Chem. Mat.* 2001, 13, 3993. Ledit dispositif commercialisé par la société Jipelec sous le nom de « TriJet Liquid Precursor Delivery and Evaporation System » comprend trois parties principales : le réservoir, un injecteur et un évaporateur. La solution de complexe de cuivre (I) qui est située dans le
20 réservoir maintenue à une pression de 1 bar, est propulsée grâce à l'injecteur par différence de pression dans l'évaporateur qui est maintenu sous vide. Le débit d'injection est contrôlé par une micro-électrovanne commandée par un ordinateur. L'évaporateur ainsi que le reste du montage qui consiste principalement en une chambre de réaction pour un seul support, sont maintenus à la même température.

25 L'épaisseur de cuivre qui se dépose sur le support dépend de la concentration de la composition de précurseur, du débit de cette composition lors du passage dans le dispositif de vaporisation, de la durée de la vaporisation, des températures respectives dans le réacteur et sur le support. De manière générale, on utilise des compositions moins concentrées et/ou des débits plus faibles pour l'obtention de couches
30 fines, et des compositions plus concentrées et/ou des débits plus élevés pour l'obtention de couches épaisses. Par couche fine, on entend généralement une couche ayant une épaisseur inférieure à ou égale à 50 nm, dite couche de nucléation. Par couche épaisse, on entend généralement une couche ayant une épaisseur entre 50 nm et 1 μ m. Le procédé selon

l'invention permet de réaliser à partir de précurseurs des métaux sous forme oxydée (+1) les interconnexions et métallisation de circuits intégrés d'une épaisseur allant de 0,2 à 500 nm, préférentiellement de 0,2 à 50 nm.

L'utilisation des compositions selon l'invention pour l'élaboration de couches de cuivre par CVD permet d'obtenir des couches de cuivre de bonne qualité ayant une bonne adhérence au support sur lequel elles sont déposées.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Abréviations utilisées :

10

acac : anion de l'acétylacétone.

COD : 1,5-cyclooctadiène.

BTMSA : bis-(triméthylsilyl)-acétylène.

EDTA : éthylènediaminetétracétique disodique.

GCMS : Gas Chromatography Mass Spectroscopy

15

3-NO₂-acac : anion de la 3-nitro-acétylacétone

3-MeO-acac : anion de la 3-MeO-acétylacétone

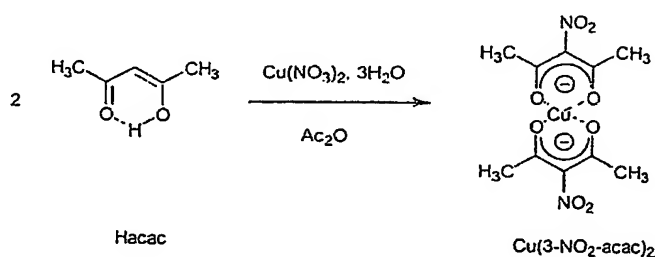
I- Synthèses des β-dicétones non fluorées

I-1. Synthèse de la 3-NO₂-acac :

La synthèse de NO₂-acac se déroule en deux étapes comme décrit dans la littérature par Z. Yoshida, H. Ogoshi and T. Tokumitsu, *Tetrahedron*, 1970, 26, 5691. La première étape consiste à former le complexe de cuivre (II) : bis-(3-nitro-2,4-pentanediono)-cuivre (II) (Cu(NO₂-acac)₂), la deuxième à isoler la β-dicétone par décomplexation en utilisant de l'EDTA.

25

a- Synthèse du Cu(NO₂-acac)₂ :



Dans un ballon, on introduit 50 ml d'anhydride acétique et 10ml (0.09 mol) d'acétylacétone. Sous agitation et à 0°C (bain eau/glace), on ajoute alors 7,89g (33

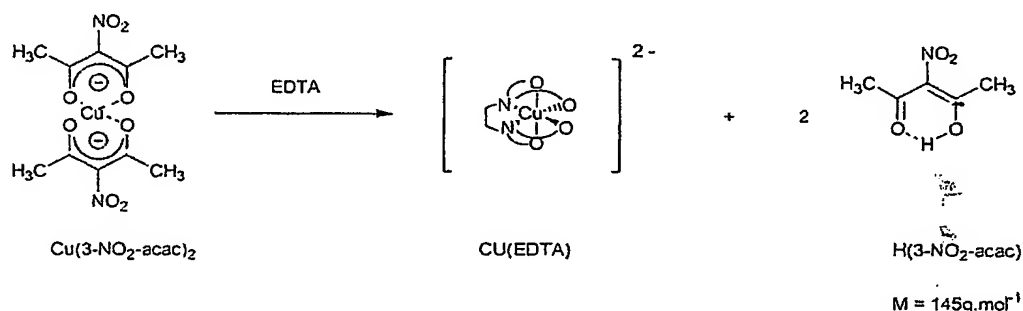
mmol) de nitrate de sodium trihydraté (en plusieurs fractions car la réaction est exothermique). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant deux heures à 0°C puis dix-huit heures à température ambiante.

La solution de couleur verte est ensuite traitée avec une solution acétate de sodium/eau glacée (environ 100 ml) qui donne un précipité vert en suspension qui est filtré sur Büchner puis séché sous P_2O_5 . Le rendement est de 42%.

Point de fusion : 240°C (déc.). IR (cm^{-1}) : 1586 (γ C=O), 1525 (γ_{as} NO₂), 1336 (γ_s NO₂). Sublimation à T = 100°C sous P = 4.10^{-2} mbar.

b- Synthèse de la 3-NO₂-acac :

10



Dans un ballon de 500 mL, on introduit 9,3g (22.8 mmol) de $Cu(NO_2-acac)_2$ en suspension dans 120 ml de dichlorométhane. On ajoute 120 ml d'eau et on obtient deux phases : la phase organique colorée (où se solubilise le complexe de cuivre (II)) et la phase aqueuse (où se forme le complexe cuivre/EDTA). On additionne de l'EDTA jusqu'à l'obtention d'une phase organique décolorée. La phase organique est séparée de la phase aqueuse par décantation et séchée sur $MgSO_4$. La dicétone nitrée est obtenue par évaporation du solvant et purifiée par distillation sous pression réduite (P = 10-1 mbar, T = 45°C). Le rendement est de 77%.

20

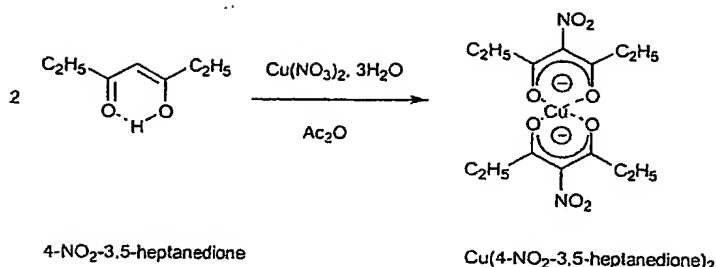
GCMS : 1 pic à $m/z = 145$. RMN ($CDCl_3$, T=297 K) : 1H δ (ppm) : 15.11 (s, 1H, -C-O-H...O=C-), 2.50 (s, 6H, 2 -CH₃). ^{13}C δ (ppm) : 192.4 (s, -C=O), 134.7 (s, =C-NO₂), 24.8 (s, -CH₃)

25

I-2. Synthèse de la 4-NO₂-3,5-heptanedione :

a- Synthèse de la 4-Cu(NO₂-3,5-heptanedione)₂ :

Le mode opératoire est identique à celui permettant la préparation de $Cu(NO_2-acac)_2$.



Le mélange réactionnel est constitué de :

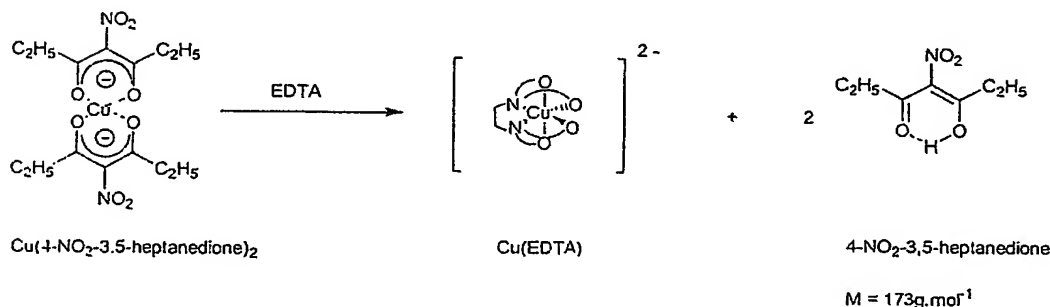
- 10 g (78 mmol) de 3,5-heptanedione dans 50 ml d'anhydride acétique.
- 6.91g (29 mmol) de nitrate de sodium trihydraté.

5 Le produit obtenu est un solide vert foncé. Le rendement brut est de 60-65%. Le composé peut être recristallisé dans un mélange hexane/méthanol (30 ml/10ml).

Point de fusion : 252°C. IR (cm⁻¹) : 1582 (γ C=O), 1523 (γ_{as} NO₂), 1343 (γ_s NO₂). Sublimation à T = 120°C sous P = 5.10⁻² mbar.

b- préparation de la 4-NO₂-3,5-heptanedione :

10 Le mode opératoire est identique à celui de la préparation de la 3-NO₂-acac :



Le mélange réactionnel est constitué de :

- 15
- 7,72 g (17.7 mmol) de Cu (NO₂-3,5-heptanedione)₂
 - 100 ml de dichlorométhane et 100 ml d'eau.
 - EDTA.

La dicétone est purifiée par distillation sous pression réduite (P = 10⁻¹ mbar, T = 150°C). Le rendement est de 58%.

20 GCMS : 1 pic unique pour m/z = 173 . RMN (CDCl₃ , T=297 K), ¹H δ(ppm) : 15.17 (s, 1H, -C-O-H...O=C-), 2.18 (q, 4H, J³_{H-H} = 7.35 Hz, 2 -CH₂), 1.23 (t, 6H, J³_{H-H} = 7.35 Hz, 2 -CH₃), ¹³C δ(ppm) : 194.9 (s, -C=O), 135.3 (s, =C-NO₂), 29.9 (s, -CH₂-), 8.9 (s, -CH₃)

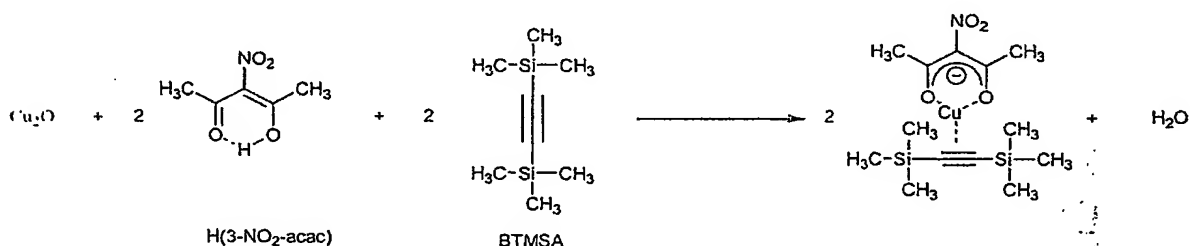
I-3. Synthèse de la 3-MeO-acac :

Nous avons suivi le mode opératoire de préparation de ce ligand qui a été décrit par R. M. Moriarty, R. K. Vaid, V. T. Ravikumar, B. K. Vaid and T. E. Hopkins, *Tetrahedron*, 1988, 44, 1603.

II- Synthèse des complexes de cuivre (I)

Pour les complexes de cuivre (I) contenant le groupement NO_2 - ou le groupement -OMe, nous avons choisi la synthèse utilisant la réaction de la β -dicétone sur l'oxyde de cuivre (I) en présence de base de Lewis comme décrit précédemment par P. Doppelt, T. H. Baum, *MRS Bulletin*, 1994, XIX(8), 41, car les β -dicétones correspondantes ont un caractère acide suffisant pour que la réaction se produise avec un bon rendement. Dans tous les cas il a fallu travailler sous atmosphère contrôlée (sous azote).

II-1. Préparation du (3- NO_2 -acac)Cu(BTMSA) :



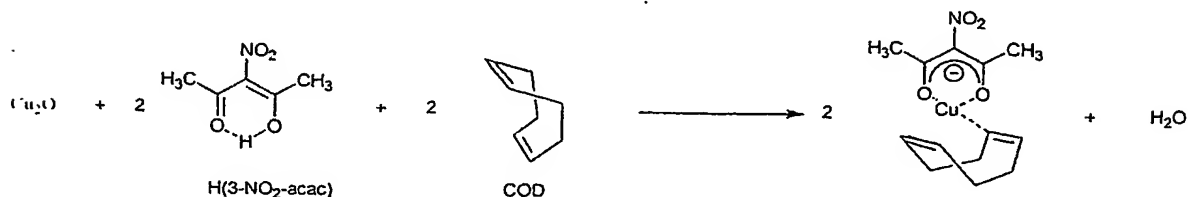
Dans un ballon de 100 mL, 1,03g (7.22 mmol) de Cu_2O et 1,6 ml (7 mmol) de BTMSA sont agités sous flux d'azote dans 20 ml de dichlorométhane. On ajoute goutte à goutte à la seringue 1g soit 6.9mmol de 3- NO_2 -acac. Très rapidement, la solution prend une couleur jaune-vert. On laisse l'agitation sous N_2 pendant deux heures.

Après filtration sous azote, la solution est passée dans une colonne de silice (diamètre intérieur 3 cm, hauteur 4 cm). Après évaporation sous vide, on obtient un solide jaune. Ce complexe est assez stable à l'air mais doit être stocké sous azote. Le rendement est de 90%.

Point de fusion = 100°C . IR (cm^{-1}) : 1582 (γ C=O), 1511 (γ_{as} NO_2), 1349 (γ , NO_2). RMN (CDCl_3 , T=297 K) ^1H δ (ppm) : 2.26 (s, 6H, 2 - CH_3 de NO_2 -acac), 0.31 (s, 18 H, 6 - CH_3 de BTMSA) ^{13}C δ (ppm) : 189.0 (s, -C=O), 139.0 (s, =C- NO_2), 27.6 (s, - CH_3 sur NO_2 -acac), 0.0 (s, - CH_3 de BTMSA). Sublimation à T = 50°C - 60°C sous P = 5.10^{-2} mbar.

II-2. Préparation du (3-NO₂-acac)Cu(COD) :

On utilise le même mode opératoire que pour la préparation du (3-NO₂-acac)Cu(BTMSA)



Le mélange réactionnel est constitué de :

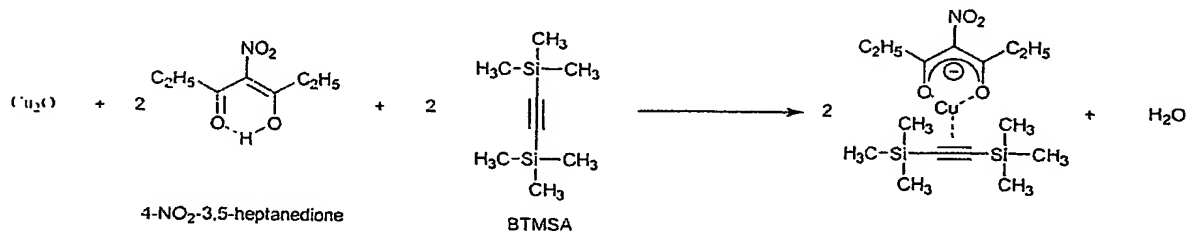
- 0,83g (5.79 mmol) de Cu₂O.
- 0,7 ml (5.64 mmol) de COD.
- 0,8g (5.52 mmol) de 3-NO₂-acac.
- 30 ml de CH₂Cl₂.

Le produit obtenu est un solide jaune. Le rendement est de 60%.

Point de fusion : 145°C (déc). RMN (CDCl₃, T=297 K) ¹H δ(ppm) : 5.46 (s, 4H, 2 -HC=CH- du COD), 2.43 (s, 8H, 4 -CH₂- du COD), 2.22 (s, 6H, 2 -CH₃ de NO₂-acac), ¹³C δ(ppm) : 188.4 (s, -C=O), 138.5 (s, =C-NO₂), 114.7 (s, =CH-), 28.0 (s, -CH₂-), 24.9 (s, -CH₃). Sublimation à T = 60°C pour P = 2.10⁻¹ mbar.

II-3. Préparation du (4-NO₂-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) :

On utilise un mode opératoire identique à celui employé pour la préparation de (NO₂-acac)Cu(BTMSA):.



Le mélange réactionnel est constitué de :

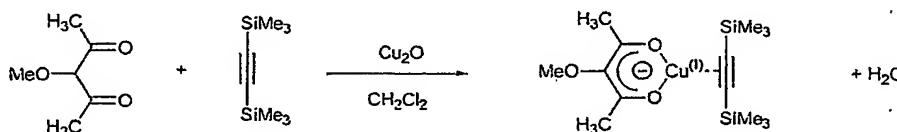
- 0,598g (4.18 mmol) de Cu₂O,
- 0,95 ml (4.08 mmol) de BTMSA,
- 0,69g (3.99 mmol) de NO₂-3,5-heptanedione,
- 20 ml de CH₂Cl₂.

Un solide jaune est obtenu avec un rendement de 81%. Sa stabilité est comparable à celle de (3-NO₂-acac)Cu(BTMSA).

Point de fusion : 90°C. IR (cm⁻¹) : 1587 (γ C=O), 1513 (γ_{as} NO₂), 1342 (γ_s NO₂). RMN (CDCl₃, T=297 K) ¹H δ(ppm) : 2.53 (q, 4H, J³_{H-H}=7.35 Hz, 2 -CH₂- de dicétone), 1.12 (t, 6H, J³_{H-H}=7.35 Hz, 2 -CH₃ de dicétone), 0.32 (s, 18H, 6 -CH₃ de BTMSA), ¹³C δ(ppm) : 191.2 (s, -C=O), 138.7 (s, =C-NO₂), 31.5 (s, -CH₂), 10.0 (s, -CH₃ sur dicétone), 0.0 (s, -CH₃ sur BTMSA). Sublimation à T= 60°C sous P = 5.10⁻² mbar.

Nous avons réussi à obtenir pour ce complexe des monocristaux qui ont été utilisés pour déterminer la structure du complexe par diffraction des rayons-X. Cette structure est représentée sur la figure 1. La structure est très proche de celle des complexes correspondants contenant du fluor et qui ont été décrits par P. Doppelt, T. H. Baum, J. *Organomet. Chem.* 1996, 517, 53. Aucune interaction intermoléculaire susceptible de gêner la vaporisation du complexe n'a été mise en évidence.

15 II-4. Préparation du (3-MeO-acac)Cu(BTMSA) :



20 A une suspension de Cu₂O (1,03g, 7.22 mmol) dans 40 ml de dichlorométhane, on ajoute sous azote 1,6 ml (7 mmol) de BTMSA. Après 30 minutes, on ajoute goutte à goutte 915 mg (7 mmol) de 3-méthoxy-2,4-pentanedione. La solution devient rapidement jaune orange et est laissée sous agitation à température ambiante pendant 3 heures et filtrée à l'aide d'une canule en PTFE. Après évaporation du solvant, un résidu orange est obtenu. Ce solide est redissout dans un minimum de dichlorométhane et passé sur une colonne de silice (diamètre intérieur 3 cm, hauteur 4 cm). On obtient ainsi un solide blanc.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 3.45 (s, 3H, O-CH₃), 2.05 (s, 6H, 2x C-CH₃), 0.2 (s, 18 H, 6x Si-CH₃); IR (cm⁻¹): 1583 (C=O), 1921 (C≡C).

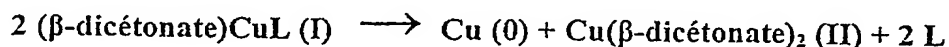
30 III. Dépôts CVD utilisant des solutions de (4-NO₂-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA)

Les complexes de cuivre décrits ici étant des solides, ils peuvent être utilisés purs dans un bulleur ou préférentiellement dissous dans un solvant neutre comme

le cyclohexane, le tétrahydrofurane ou des solvants aromatiques comme le toluène, le xylène ou le mésitylène.

Le (4-NO₂-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) a été testé :

La réaction de décomposition du complexe est la réaction de dismutation
5 suivante :



La réaction ne nécessite pas l'action d'un gaz réactif, les espèces formées Cu(β-dicétonate)₂ (II) et L sont volatiles et évacuées du système.

10 Nous avons utilisé une concentration assez élevée de 1g de complexe dans 10 g de cyclohexane. Des concentrations plus élevées peuvent être utilisées, le complexe étant très soluble dans la plupart des solvants organiques. Des concentrations plus faibles peuvent être utilisées si l'application est plutôt un film de cuivre comme couche de nucléation pour dépôt électrochimique comme indiqué plus haut.

15 De plus, pour augmenter la stabilité de la solution, 100 mg de BTMSA ont été ajoutés. Cette dernière étape n'est pas obligatoire et peut être annulée si le produit est suffisamment stable.

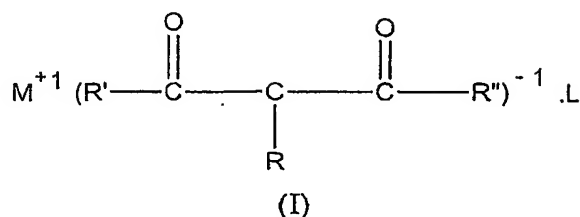
A l'aide de cette composition de (4-NO₂-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA), on a déposé un film de cuivre sur un support maintenu à 250°C et placé dans un réacteur à 100°C sous une pression de 5 Torr. La composition de (4-NO₂-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) est envoyée dans un dispositif de vaporisation en même temps que de l'azote gazeux. Le débit de l'azote était de 100 sccm (standard cubic
20 centimeter minute).

25 Dans un premier essai, le support était une plaquette de silicium qui a un diamètre de 4 pouces et qui est recouverte d'un film de TiN ayant une épaisseur de 200 nm, et le débit de composition de précurseur était de 0,4 ml/min. Dans un second essai, le support était une plaquette de silicium qui a un diamètre de 8 pouces et qui est recouverte d'un film de TiN ayant une épaisseur de 200 nm, et le débit de composition de précurseur
30 était de 2,4 ml/min.

On a obtenu dans chaque cas un film de cuivre adhérent de bonne qualité avec une vitesse de croissance de 1 à 5 nm/min.

REVENDICATIONS

1) Composés caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ci-dessous :

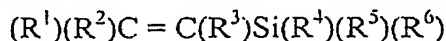


dans laquelle

- M représente un atome de cuivre ou un atome d'argent ;
- R' et R'', identiques ou différents représentent un groupement choisi parmi : un alkyle en C₁-C₈ ; un groupement -OR''', dans lequel R''' représente un alkyle en C₁-C₈ ;
- R représente un groupement choisi parmi : un groupement -OR''', dans lequel R''' représente un alkyle en C₁-C₈ ; un groupement nitro : NO₂ ; une fonction aldéhyde : -CHO ; une fonction ester -COOR''', dans laquelle R''' représente un groupement alkyle en C₁-C₈ ;
- L représente un ligand de stabilisation.

2) Composé selon la formule (I), caractérisé en ce que L est choisi parmi :

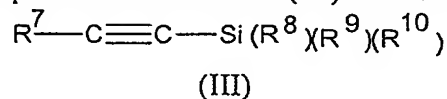
- a- le monoxyde de carbone,
- b- les ligands hydrocarbonés insaturés comportant au moins une insaturation non aromatique,
- c- les isonitriles,
- d- les phosphines,
- e- les composés répondant à la formule (II) ci-dessous :



dans laquelle

- R¹ représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₈, ou un groupement SiR⁴R⁵R⁶.
- R² et R³, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₈,
- R⁴, R⁵ et R⁶, identiques ou différents, représentent un groupement phényle ou alkyle en C₁-C₈ ;

f- les composés répondant à la formule (III) ci-dessous :

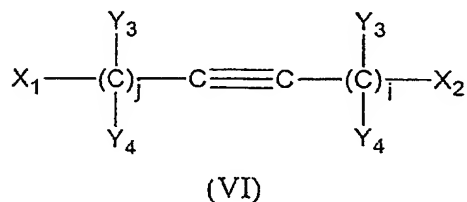
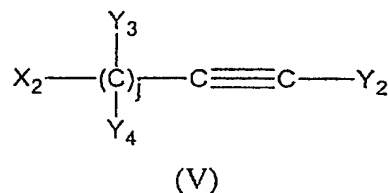
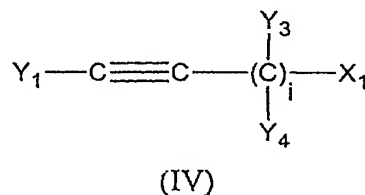


dans laquelle

5 - R^7 représente un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, phényle, ou $\text{Si}(\text{R}^8)(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$;

- $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$, identiques ou différents, représentent un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou phényle ;

10 g- les composés répondant à l'une des formules (IV), (V) et (VI) ci-dessous :



20 dans lesquelles $\text{Y}_1, \text{Y}_2, \text{Y}_3$ et Y_4 , identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, un groupe $-\text{Si}(\text{R}_5)_3$ où R_5 est un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, i et j représentent un entier choisi parmi 0, 1, 2, 3, et X_1 et X_2 , identiques ou
25 différents, représentent un groupement attracteur d'électrons tels que notamment un alcényle en $\text{C}_1\text{-C}_8$.

3) Composé selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que M représente l'atome de cuivre.

30 4) Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R' ou R'' représentent un groupement choisi parmi CH_3 et C_2H_5 .

5) Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que R représente un groupement choisi parmi NO_2 et OCH_3 .

6) Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que L représente un ligand choisi parmi le 1,5-cyclooctadiène et le bis(triméthylsilyl)acétylène.

7) Procédé pour le dépôt chimique en phase gazeuse d'un métal choisi parmi le cuivre et l'argent sur un support, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on utilise un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme précurseur du cuivre ou de l'argent.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le support est constitué par un matériau choisi parmi Si, AsGa, InP, SiC, SiGe.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 8, caractérisé en ce que le support comporte une ou plusieurs couches intermédiaires constituées d'au moins un matériau choisi parmi TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN, WSiN.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température allant de 120 à 300°C.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le précurseur de cuivre ou d'argent est utilisé pur.

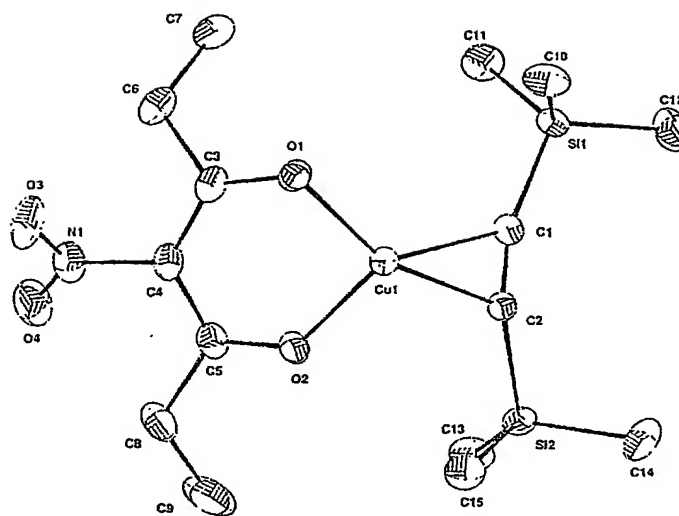
12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le précurseur de cuivre ou d'argent est utilisé en solution dans un solvant.

13) Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 pour le dépôt d'une couche de cuivre ou d'argent d'une épaisseur allant de 0,2 à 500 nm.

14) Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 pour la fabrication d'un circuit intégré.

1/1

5



10

Figure 1 : structure moléculaire du complexe (4-NO₂-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) obtenue par diffraction des rayons-x sur monocristal.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 6 W / 276501

Vos références pour ce dossier (facultatif)		VCstsF644/86FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0212 059
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) NOUVEAUX COMPLEXES METALLIQUES EXEMPTS DE FLUOR POUR LE DEPOT CHIMIQUE DE METAUX EN PHASE GAZEUSE.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	DOPPELT
	Prénoms	Pascal
	Adresse	Rue
		66 avenue Hoche
		Code postal et ville
		9 3 1 3 0 NOISY-LE-SEC
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input type="checkbox"/> 2	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) Paris, le 30 septembre 2002 OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ORES Béatrice 92-4046		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application
FR0302820

